

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/007220

International filing date: 14 April 2005 (14.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2005-003362  
Filing date: 11 January 2005 (11.01.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 5 年 1 月 1 1 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 5 - 0 0 3 3 6 2

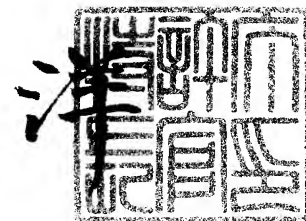
パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 5 - 0 0 3 3 6 2  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社カネカ

2 0 0 5 年 5 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	B040731
【提出日】	平成17年 1月11日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C08L 33/06 C08K 5/14 C08L101/00 C08F 6/14
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府豊中市寺内2-2-6-133
【氏名】	砂川 武宣
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県神戸市須磨区中島町2-5-19
【氏名】	三枝 一範
【特許出願人】	
【識別番号】	000000941
【氏名又は名称】	株式会社カネカ
【代表者】	武田 正利
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005027
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

ポリ乳酸系樹脂（A）100重量部に対して、ガラス転移温度が60℃以上かつ体積平均粒子径が50～500 $\mu\text{m}$ の範囲であってポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（B-1）100重量部を体積平均粒子径が0.01～0.5 $\mu\text{m}$ の重合体粒子（B-2）0.5～30重量部で被覆した増粘剤（B）0.1～50重量部を含有することを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（B-1）が、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、イソシアナート基、酸無水物基、酸塩化物基から選ばれる1種または2種以上の反応性基を含有することを特徴とする、請求項1記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 3】

ポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（B-1）が、（a）エポキシ基含有（メタ）アクリレート15～100重量%、（b）これと共重合可能なビニル単量体0～85重量%〔（a）と（b）を合わせて100重量%〕を重合することにより得られ、重量平均分子量が1000～40万であることを特徴とする、請求項1または2に記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 4】

ポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（B-1）が、（a）エポキシ基含有（メタ）アクリレート15～95重量%、（b）（a）以外の（メタ）アクリレート5～85重量%、及び（c）これらと共重合可能なビニル単量体0～80重量%〔（a）、（b）、（c）を合わせて100重量%〕を重合することにより得られ、重量平均分子量が4万～15万であることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 5】

ポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（B-1）が、（a）エポキシ基含有（メタ）アクリレート15～95重量%、（b）芳香族ビニル単量体5～85重量%、及び（c）これらと共重合可能な他の単量体0～80重量%〔（a）、（b）、（c）を合わせて100重量%〕を重合することにより得られ、重量平均分子量が4万～15万であることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 6】

体積平均粒子径が0.01～0.5 $\mu\text{m}$ の重合体粒子（B-2）のビカット軟化温度が80℃以上であることを特徴とする、請求項1乃至5のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 7】

体積平均粒子径が0.01～0.5 $\mu\text{m}$ の重合体粒子（B-2）が、メチルメタクリレート50～95重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するアルキルメタクリレート5～50重量%、およびこれらと共重合可能なビニル単量体0～20重量%との混合物60～95重量部を重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にアルキルアクリレートおよびメチルメタクリレートを除くアルキルメタクリレートより選ばれた1種以上の単量体20～80重量%、メチルメタクリレート20～80重量%、およびこれらと共重合可能なビニル単量体0～20重量%との混合物5～40重量部を合計量が100重量部になるように添加、重合することにより得られることを特徴とする、請求項1乃至6のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項 8】

体積平均粒子径が0.01～0.5 $\mu\text{m}$ の重合体粒子（B-2）が、メチルメタクリレート、これと共重合可能な単量体および架橋性単量体からなる混合物を重合してなる重合体の存在下に、アルキルアクリレート、これと共重合可能な単量体および架橋性単量体からなる混合物を重合して得られる2層重合体の存在下に、さらにアルキル（メタ）アクリ

レートおよびこれと共重合可能な単量体を含有する単量体混合物を重合してなる少なくとも3層構造を有することを特徴とする、請求項1乃至6のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項9】

体積平均粒子径が0.01～0.5  $\mu\text{m}$ の重合体粒子(B-2)が、(a)ブタジエン30～100重量%、芳香族ビニル単量体0～70重量%、これらと共重合可能なビニル単量体0～10重量%、及び架橋性単量体0～5重量%を含む単量体混合物を重合して得られるブタジエン系共重合体のコア40～90重量部、(b)芳香族ビニル単量体60～98重量%、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を含有するアルキル(メタ)アクリレート2～40重量%、及びこれらと共重合可能なビニル単量体0～20重量%を含む単量体混合物を重合してなる内層シェル5～40重量部、(c)芳香族ビニル単量体10～100重量%、アルキル基の炭素数1～8のアルキル(メタ)アクリレート0～90重量%、及びこれらと共重合可能なビニル単量体0～50重量%を含む単量体混合物を重合してなる外層シェル5～20重量部[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量部]からなるコア-シェル型グラフト共重合体であることを特徴とする、請求項1乃至6のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項10】

ポリ乳酸系樹脂(A)100重量部、増粘剤(B)0.1～50重量部、ならびにコア-シェル型グラフト共重合体(C)1～50重量部を含有する、請求項1乃至9のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項11】

コア-シェル型グラフト共重合体(C)が、(d-1)ブタジエンおよび/またはアルキルアクリレート単量体35～100重量%、(d-2)芳香族ビニル単量体0～65重量%、(d-3)これらと共重合可能なビニル単量体0～20重量%、および(d-4)多官能性単量体0～5重量%を含有する単量体混合物(d)からなりガラス転移温度が0℃以下であるゴム状重合体(d')50～95重量部をコア層として含有し、(e-1)アルキルメタクリレート単量体10～100重量%、(e-2)アルキルアクリレート単量体0～60重量%、(e-3)芳香族ビニル単量体0～90重量%、(e-4)シアン化ビニル単量体0～25重量%、および(e-5)これらと共重合可能なビニル単量体0～20重量%を含有する単量体混合物(e)からなる重合体(e')5～50重量部をシェル層として含有することを特徴とする、請求項10に記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項12】

請求項1乃至11のいずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物から得られる成形体。

【請求項13】

射出成形により得られることを特徴とする、請求項12に記載の成形体。

【請求項14】

カレンダー成形により得られることを特徴とする、請求項12に記載の成形体。

【請求項15】

押出成形により得られることを特徴とする、請求項12に記載の成形体。

【請求項16】

ブロー成形により得られることを特徴とする、請求項12に記載の成形体。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸系樹脂組成物

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ポリ乳酸系樹脂の押出成形、カレンダー成形、ブロー成形、射出成形に好適であって、特に異型、ボード、パイプなどの押出成形における成形加工性に優れたポリ乳酸系樹脂組成物、並びにそれから得られる成形体に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

ポリ乳酸系樹脂は生分解性を有し、土壌中や水中で微生物などの作用により分解され、最終的には無害な物質になることが知られており、最近注目されている。また、透明性、機械的特性、耐熱性などの物理的性質、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性などの化学的性質、経済性および再利用性の優れたポリマーであり、最近、シート、フィルム等の包装材料を中心に種々の分野で広く利用されている。

【０００３】

一方、ポリ乳酸系樹脂は、一般に熔融粘度の温度依存性が大きいため、融点以上の温度領域で実施される射出成形において、また特に押出成形等の熔融加工においては、熔融粘度が低く不利である。このため、ポリ乳酸系樹脂の成形加工性の向上を目的として、従来から、これらの樹脂と相溶性を有する共重合体を熔融粘度調整剤（増粘剤）として配合する検討がなされてきた。

【０００４】

例えば、ポリ乳酸系樹脂に対して、ポリテトラフルオロエチレンや（メタ）アクリル酸エステル系重合体を配合する方法（特許文献１、２参照）が開示されている。しかしながら、当該方法では、ボードや異型、パイプなどの押出成形において安定した成形性、表面性を確保するのに十分なレベルの熔融粘度の飛躍的な増大は認められるに至っていない。そのため、押出成形において、引き取り不良、肉厚の不均一性等の寸法精度不良等に対する成形加工性改善、および成形品の収縮、光沢不足、表面荒れ等に対する表面性改善が強く望まれていた。

【０００５】

また、ポリ乳酸系樹脂は一般に加水分解して低分子量化しやすいことから熔融粘度がさらに低くなり、熔融加工が一層困難になる。このポリ乳酸系樹脂の加水分解反応は、乳化剤などのイオン性夾雑物の影響を受けて促進されやすいため、乳化剤が多く残存する乳化重合法を用いてポリ乳酸系樹脂組成物に用いる増粘剤を調製するのは不利である。

【０００６】

この問題を改善するための方法として、ポリ乳酸系樹脂組成物に用いる増粘剤の重合法としてイオン性夾雑物を殆んど使用しない重合法を選択することが考えられる。しかしながら、例えば、懸濁重合法などのイオン性夾雑物を殆んど使用しない重合法では、一般に得られる粒子の平均粒子径が大きくブロードになる傾向があるため、微粉が多く発生しやすく、脱水時における固液分離性が悪くなり、また脱水排水中へ微粉が流出するという問題がある。

【０００７】

更に、ポリ乳酸系樹脂への分散性をよくするために比較的 low 分子量の重合体を製造する場合、乾燥工程において重合体が熱融着したり、パウダーブロッキング性が悪化するという問題がある。

【特許文献１】 特開 ２００２－１２９０４２ 号公報

【特許文献２】 特開 ２００４－２６９７２０ 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明はポリ乳酸系樹脂の熔融粘度を飛躍的に増大させ、押出成形、ブロー成形、カレ

ンダー成形および射出成形において、安定した成形加工を可能にし、かつ表面性が良好で耐衝撃性に優れた成形体を得るための増粘剤を含むポリ乳酸系樹脂組成物を得ることを課題とする。

#### 【０００９】

また、低分子量の重合体を製造する場合における乾燥工程での熱融着の問題、例えば懸濁重合法においては微粉が多く発生し脱水時にろ過性が悪いという問題、ポリ乳酸系樹脂を成形加工する場合のポリ乳酸系樹脂の加水分解による熔融粘度の低下の問題を解決することを課題とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【００１０】

本発明者らは、前記のような実状に基づき鋭意検討を行なった結果、特定の種類および量の単量体混合物を例えば懸濁重合法により重合し、その重合体粒子の表面を特定の重合体粒子で被覆して得られる重合体をポリ乳酸系樹脂用の増粘剤として用いることにより、従来の技術には見られない飛躍的な増粘効果が得られ、さらに特定の種類および量の単量体混合物を重合して得られるコアシェル型グラフト共重合体をポリ乳酸系樹脂に配合することにより、従来の技術には見られない飛躍的な増粘効果および耐衝撃強度が得られ、前記課題が一挙に解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【００１１】

即ち本発明の第１は、ポリ乳酸系樹脂（Ａ）１００重量部に対して、ガラス転移温度が６０℃以上かつ体積平均粒子径が５０～５００μmの範囲であってポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（Ｂ－１）１００重量部を体積平均粒子径が０．０１～０．５μmの重合体粒子（Ｂ－２）０．５～３０重量部で被覆した増粘剤（Ｂ）０．１～５０重量部を含有することを特徴とする、ポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

#### 【００１２】

好ましい実施態様は、前記ポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（Ｂ－１）が、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、イソシアナート基、酸無水物基、酸塩化物基から選ばれる１種または２種以上の反応性基を含有することを特徴とする、前記のポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

#### 【００１３】

好ましい実施態様は、ポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（Ｂ－１）が、（ａ）エポキシ基含有（メタ）アクリレート１５～１００重量％、（ｂ）これと共重合可能なビニル単量体０～８５重量％【（ａ）と（ｂ）を合わせて１００重量％】を重合することにより得られ、重量平均分子量が１０００～４０万であることを特徴とする、前記いずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

#### 【００１４】

好ましい実施態様は、ポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（Ｂ－１）が、（ａ）エポキシ基含有（メタ）アクリレート１５～９５重量％、（ｂ）（ａ）以外の（メタ）アクリレート５～８５重量％、及び（ｃ）これらと共重合可能なビニル単量体０～８０重量％【（ａ）、（ｂ）、（ｃ）を合わせて１００重量％】を重合することにより得られ、重量平均分子量が４万～１５万であることを特徴とする、前記いずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

#### 【００１５】

好ましい実施態様は、ポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（Ｂ－１）が、（ａ）エポキシ基含有（メタ）アクリレート１５～９５重量％、（ｂ）芳香族ビニル単量体５～８５重量％、及び（ｃ）これらと共重合可能な他の単量体０～８０重量％【（ａ）、（ｂ）、（ｃ）を合わせて１００重量％】を重合することにより得られ、重量平均分子量が４万～１５万であることを特徴とする、前記いずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

#### 【００１６】

好ましい実施態様は、体積平均粒子径が０．０１～０．５μmの重合体粒子（Ｂ－２）

のピカット軟化温度が80℃以上であることを特徴とする、前記いずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

#### 【0017】

好ましい実施態様は、体積平均粒子径が0.01～0.5μmの重合体粒子(B-2)が、メチルメタクリレート50～95重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するアルキルメタクリレート5～50重量%、およびこれらと共重合可能なビニル単量体0～20重量%との混合物60～95重量部を重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にアルキルアクリレートおよびメチルメタクリレートを除くアルキルメタクリレートより選ばれた1種以上の単量体20～80重量%、メチルメタクリレート20～80重量%、およびこれらと共重合可能なビニル単量体0～20重量%との混合物5～40重量部を合計量が100重量部になるように添加、重合することにより得られることを特徴とする、前記いずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

#### 【0018】

好ましい実施態様は、体積平均粒子径が0.01～0.5μmの重合体粒子(B-2)が、メチルメタクリレート、これと共重合可能な単量体および架橋性単量体からなる混合物を重合してなる重合体の存在下に、アルキルアクリレート、これと共重合可能な単量体および架橋性単量体からなる混合物を重合して得られる2層重合体の存在下に、さらにアルキル(メタ)アクリレートおよびこれと共重合可能な単量体を含有する単量体混合物を重合してなる少なくとも3層構造を有することを特徴とする、前記いずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

#### 【0019】

好ましい実施態様は、体積平均粒子径が0.01～0.5μmの重合体粒子(B-2)が、(a)ブタジエン30～100重量%、芳香族ビニル単量体0～70重量%、これらと共重合可能なビニル単量体0～10重量%、及び架橋性単量体0～5重量%を含む単量体混合物を重合して得られるブタジエン系共重合体のコア40～90重量部、(b)芳香族ビニル単量体60～98重量%、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を含有するアルキル(メタ)アクリレート2～40重量%、及びこれらと共重合可能なビニル単量体0～20重量%を含む単量体混合物を重合してなる内層シェル5～40重量部、(c)芳香族ビニル単量体10～100重量%、アルキル基の炭素数1～8のアルキル(メタ)アクリレート0～90重量%、及びこれらと共重合可能なビニル単量体0～50重量%を含む単量体混合物を重合してなる外層シェル5～20重量部[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量部]からなるコア-シェル型グラフト共重合体であることを特徴とする、前記いずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

#### 【0020】

好ましい実施態様は、ポリ乳酸系樹脂(A)100重量部、増粘剤(B)0.1～50重量部、ならびにコア-シェル型グラフト共重合体(C)1～50重量部を含有する、前記いずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

#### 【0021】

好ましい実施態様は、コア-シェル型グラフト共重合体(C)が、(d-1)ブタジエンおよび/またはアルキルアクリレート単量体35～100重量%、(d-2)芳香族ビニル単量体0～65重量%、(d-3)これらと共重合可能なビニル単量体0～20重量%、および(d-4)多官能性単量体0～5重量%を含有する単量体混合物(d)からなりガラス転移温度が0℃以下であるゴム状重合体(d')50～95重量部をコア層として含有し、(e-1)アルキルメタクリレート単量体10～100重量%、(e-2)アルキルアクリレート単量体0～60重量%、(e-3)芳香族ビニル単量体0～90重量%、(e-4)シアン化ビニル単量体0～25重量%、および(e-5)これらと共重合可能なビニル単量体0～20重量%を含有する単量体混合物(e)からなる重合体(e')5～50重量部をシェル層として含有することを特徴とする、前記のポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

#### 【0022】



本発明の第2は、前記いずれかに記載のポリ乳酸系樹脂組成物から得られる成形体に関する。

【0023】

好ましい実施態様は、射出成形により得られることを特徴とする、前記の成形体に関する。

【0024】

好ましい実施態様は、カレンダー成形により得られることを特徴とする、前記の成形体に関する。

【0025】

好ましい実施態様は、押出成形により得られることを特徴とする、前記の成形体に関する。

【0026】

好ましい実施態様は、ブロー成形により得られることを特徴とする、前記の成形体に関する。

【発明の効果】

【0027】

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物は、熔融粘度が飛躍的に増大されており、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、および射出成形において安定した加工を可能とし、得られる成形品の表面性も改善される。

【0028】

また本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂用の増粘剤は、例えば懸濁重合法により製造した場合は、低分子量であるためにガラス転移温度が低く、そのままでは製造時の乾燥工程における熱融着の問題や、パウダーブロッキング性の悪化等の問題が生じやすいが、その表面を例えば乳化重合法により得られた平均粒子径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の重合体粒子で被覆することにより、熱融着性を大幅に改善することができる。

【0029】

また、前記増粘剤と、特定の種類および量の単量体混合物を重合して得られるコアシェル型グラフト共重合体をポリ乳酸系樹脂組成物に配合することにより、従来技術では達成が困難であった飛躍的な増粘効果および耐衝撃強度が発現しうる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

本発明においては、ガラス転移温度が $60^\circ\text{C}$ 以上かつ体積平均粒子径 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ であってポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子(B-1)100重量部を、体積平均粒子径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の重合体粒子(B-2)0.5～30重量部で被覆した増粘剤(B)を用いることに特徴を有する。

【0031】

本発明で用いられる増粘剤(B)は、例えば、ポリ乳酸系樹脂(A)100重量部に対し、0.1～50重量部を配合することにより、ポリ乳酸系樹脂が本来有する、優れた物理的、化学的特性を損なうことなく、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、または射出成形などにおける熔融加工時の熔融粘度を飛躍的に向上させることができ、期待される効果を顕著に発現させることができる。

【0032】

本発明における増粘剤(B)の調製に用いられるポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子(B-1)は、ポリ乳酸系樹脂との反応性の観点から、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、イソシアナート基、酸無水物基、酸塩化物基から選ばれる1種または2種以上の反応性基を含有することが好ましい。中でもエポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基がより好ましく、エポキシ基が特に好ましい。

【0033】

ポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子(B-1)の調製については特に限定されるものではないが、重合体粒子(B-1)を構成する単量体成分として、エポキシ基含有

(メタ) アクリレート、ヒドロキシ基含有アルキル (メタ) アクリレート、カルボキシ基含有 (メタ) アクリレート、アルコキシ基含有アルキル (メタ) アクリレートなどの官能基を有する (メタ) アクリレートや、イソシアナート基、酸無水物基、酸塩化物基などの官能基を有する単量体などに例示されるポリ乳酸系樹脂と反応性を有する単量体を含有することが好ましい。中でも反応性が良好である点から、エポキシ基含有 (メタ) アクリレートを含有することが好ましい。なお、本発明において、特に断らない限り、例えば (メタ) アクリレートとは、アクリレートおよび／またはメタクリレートを意味する。

#### 【0034】

前記エポキシ基含有 (メタ) アクリレートの具体例としては、たとえばグリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有メタクリレートなどが例示されうる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは反応性を有する重合体粒子 (B-1) 中に、15~100重量%、好ましくは15~95重量%、さらに好ましくは20~95重量%含まれることが、安定した押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、射出成形等が可能なレベルまでポリ乳酸系樹脂組成物の熔融粘度を向上させる点から好ましい。

#### 【0035】

前記ヒドロキシ基含有 (メタ) アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどが例示されうる。前記カルボキシ基含有 (メタ) アクリレートとしては、例えば、メタクリル酸、アクリル酸などが例示されうる。前記アルコキシ基含有 (メタ) アクリレートとしては、例えば、エトキシメタクリレート、エトキシアクリレート、メトキシメタクリレート、メトキシアクリレートなどが例示されうる。

#### 【0036】

本発明においては、ポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子 (B-1) が、(a) エポキシ基含有 (メタ) アクリレート15~95重量%、(b) (a) 以外の (メタ) アクリレート5~85重量%、及び(c) これらと共重合可能なビニル単量体0~80重量% [(a)、(b)、(c) を合わせて100重量%] を重合することにより得られることが好ましい。

#### 【0037】

前記 (b) 成分となる (a) 以外の (メタ) アクリレートとしては特に制限はないが、たとえば2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレートなどのアルキル基の炭素数1~8のアルキルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルメタクリレートなどのアルキル基の炭素数1~8のアルキルメタクリレートが好ましく例示されうる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらはポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子 (B-1) 中に、0~85重量%、好ましくは5~85重量%、さらに好ましくは5~80重量%含まれることが、ポリ乳酸系樹脂の熔融粘度を、安定した押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、射出成形が可能なレベルまで向上させる点から好ましい。

#### 【0038】

前記の (c) これらと共重合可能なビニル単量体としては、(a) エポキシ基含有 (メタ) アクリレート、(b) (a) 以外の (メタ) アクリレート等と共重合可能であれば特に制限はされないが、例えば、芳香族ビニル単量体あるいはシアン化ビニル単量体などが例示されうる。前記芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレンなどが例示されうる。また前記シアン化ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが例示されうる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらはポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子 (B-1) 中に、好ましくは0~80重量%、より好ましくは0~75重量%含まれることが、ポリ乳酸系樹脂の熔融粘度を、安定したカレンダー成形、ブロー成形、押出成形、射出成形等が可能なレベルまで向上できる点から好ましい。

### 【0039】

本発明における反応性を有する重合体粒子（B-1）の屈折率については特に限定はないが、ポリ乳酸系樹脂の優れた透明性を維持することを目的とする場合は、1.4～1.5の範囲に調整することが好ましい。ポリ乳酸系樹脂がポリ乳酸の場合は屈折率を1.43程度にあわせることがより好ましい。なお、本発明における屈折率とは23℃における値であり、例えば、文献値（ポリマーハンドブック第4版、JOHN WILEY & SONS社、等）をもとに計算して求めることができる。

### 【0040】

本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（B-1）の重量平均分子量は特に限定はないが、ポリ乳酸系樹脂の熔融粘度を、安定した押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、射出成形が可能なレベルまで向上できる点から、1000～40万であることが好ましい。より好ましくは4万～30万であり、さらに好ましくは4万～20万であり、とくに好ましくは4万～15万である。なお、前記重量平均分子量は、例えば、試料をテトラヒドロフラン（THF）に溶解させ、その可溶分を、ポリスチレンを基準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（WATERS社製、510型ポンプ410RI486UV）を使用して求めることができる（試料溶液：試料20mg／THF 10mL、測定温度：25℃、検出器：示差屈折系、注入量：1mL）。

### 【0041】

本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（B-1）は、ポリ乳酸系樹脂の加水分解による熔融粘度の低下を抑制する効果が向上する観点から、懸濁重合法で製造することが特に好ましい。また、得られた重合体粒子（B-1）を、例えば乳化重合等により別途製造した重合体粒子（B-2）で被覆することが、本発明における増粘剤（B）のパウダーブロッキング性を改善するための必須条件である。前記重合体粒子（B-2）のピカット軟化温度は、パウダーブロッキング性の改善の観点から、80℃以上、更には85℃以上、特には90℃以上であることが好ましい。なお、ピカット軟化温度とはプラスチック試験片に荷重をかけて一定の速度で昇温させ、試験片が変形し始めるときの温度を意味し、例えば、JIS K-7206、A50法（試験荷重10N、初期温度50℃、昇温速度50℃／hr）により求めることができる。

### 【0042】

例えば、前記ポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（B-1）を懸濁重合法で製造する場合、公知の方法に従って、単量体混合物を適当な媒体、分散安定剤、重合開始剤および必要に応じて連鎖移動剤等の存在下で行うことができる。懸濁重合法において使用される前記媒体は、通常、水である。

### 【0043】

前記分散安定剤としては、公知の無機系分散剤や有機系分散剤が使用できる。無機系分散剤としては、炭酸マグネシウム、第三リン酸カルシウム等が例示され、また、有機系分散剤としては、デンプン、ゼラチン、アクリルアミド、部分ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸およびその塩、セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、スルホン化ポリスチレン等の天然物および合成高分子分散剤、さらには、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸塩等の低分子分散剤あるいは乳化剤などが例示される。

### 【0044】

前記重合開始剤としては特に限定はないが、公知の油溶性の重合開始剤などが使用される。例えば、通常の有機過酸化物、アゾ化合物などを単独で用いてもよい。好ましい有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどがあげられる。また、好ましいアゾ化合物としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどがあげられる。

### 【0045】

前記連鎖移動剤としては特に限定はないが、例えばｔ－ドデシルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｔ－デシルメルカプタン、ｎ－デシルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、２－エチルヘキシルチオグリコレートなどのアルキルエステルメルカプタンなどが使用され得る。中でも、成形加工時に臭気が発生しない点から２－エチルヘキシルチオグリコレートなどのアルキルエステルメルカプタンが好ましい。

#### 【００４６】

前記重合反応時の温度や時間なども特に限定はなく、目的に応じて所望の値になるように適宜調整すればよい。

#### 【００４７】

懸濁重合法による製造方法としては、単量体または単量体混合物を水に懸濁させた後、重合反応を開始する方法、あるいは単量体または単量体混合物の一部を水に懸濁させ重合反応を開始し、重合反応の進行に伴い、残りの単量体あるいは単量体混合物の水懸濁液を１段あるいは数段に分けて、若しくは連続的に重合反応槽へ追加して重合反応を実施する方法等、公知の手法を用いることができる。

#### 【００４８】

本発明において、ポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（Ｂ－１）は、体積平均粒子径が５０～５００μｍの範囲であることが好ましい。体積平均粒子径が５０μｍより小さい場合には、重合体粒子（Ｂ－１）を重合体粒子（Ｂ－２）で被覆するために要する（Ｂ－１）の単位体積当たりの（Ｂ－２）量が増加し過ぎる傾向がありイオン性夾雑物の観点から不利になる、重合後の脱水時にろ過性が悪化する、脱水後の樹脂中の含水率が高くなり乾燥効率が低下する等の傾向がある。逆に体積平均粒子径が５００μｍより大きい場合には、重合体粒子の重量平均分子量の制御が困難になる傾向がある。例えば懸濁重合により得られた重合体粒子の体積平均粒子径は、例えば、日機装株式会社製粒度分析計マイクロトラックＦＲＡ等を用いて測定することができる。

#### 【００４９】

本発明において、ポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（Ｂ－１）は、乾燥工程等での熱融着性、パウダーブロッキング性の点から、ガラス転移温度が６０℃以上であることが好ましく、さらには７０℃以上であることがより好ましい。

#### 【００５０】

本発明におけるポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（Ｂ－１）の製造法は特に限定されるものではないが、懸濁重合法により製造することが特に好ましい。懸濁重合法により製造した重合体粒子は乳化重合法により製造した重合体粒子と比較し、得られる重合体中に残存するイオン性夾雑物等を減少することができるため、本発明に係る増粘剤（Ｂ）中に残存するトータルのイオン性夾雑物量を減少できる。イオン性夾雑物量の減少により、ポリ乳酸系樹脂の加水分解が抑制され、熔融粘度の低下を抑制することが可能となる。

#### 【００５１】

次に、本発明で用いられる増粘剤（Ｂ）における、重合体粒子（Ｂ－１）を被覆するための重合体粒子（Ｂ－２）について説明する。重合体粒子（Ｂ－２）については体積平均粒子径が０．０１～０．５μｍの範囲であれば特に制限はないが、中でもポリ乳酸系樹脂の品質改良剤として広範に用いられているものが、本発明の増粘剤（Ｂ）として回収した場合においても、それらの有する様々な品質向上効果を発現させることが可能となり、生産性を向上できるという点から、好ましい。具体的には、ビニル系単量体を乳化重合することにより得られる乳化重合体であることが好ましい。

#### 【００５２】

重合体粒子（Ｂ－２）としては、例えば、（１）メチルメタクリレート５０～９５重量％、炭素数２～８のアルキル基を有するアルキルメタクリレート５～５０重量％、およびこれらと共重合可能なビニル単量体０～２０重量％との混合物６０～９５重量部を重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にアルキルアクリレートおよびメチルメタクリレー

トを除くアルキルメタクリレートより選ばれた1種以上の単量体20～80重量%、メチルメタクリレート20～80重量%、およびこれらと共重合可能なビニル単量体0～20重量%との混合物5～40重量部を合計量が100重量部になるように添加、重合することにより得られる乳化重合体、(2)メチルメタクリレート、共重合可能な単量体および架橋性単量体からなる混合物を重合してなる重合体の存在下に、アルキルアクリレート、共重合可能な単量体および架橋性単量体からなる混合物を重合して得られる2層重合体の存在下に、さらにアルキル(メタ)アクリレートおよび共重合可能な単量体からなる単量体混合物を重合してなる少なくとも3層構造を有する乳化重合体、(3)(a)ブタジエン30～100重量%、芳香族ビニル単量体0～70重量%、共重合可能なビニル単量体0～10重量%、及び架橋性単量体0～5重量%を含む単量体混合物を重合して得られるブタジエン系共重合体のコア40～90重量部、(b)芳香族ビニル単量体60～98重量%、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を含有するアルキル(メタ)アクリレート2～40重量%、及びこれらと共重合可能なビニル単量体0～20重量%を含む単量体混合物を重合してなる内層シェル5～40重量部、(c)芳香族ビニル単量体10～100重量%、アルキル基の炭素数1～8のアルキル(メタ)アクリレート0～90重量%、及びこれらと共重合可能なビニル単量体0～50重量%を含む単量体混合物を重合してなる外層シェル5～20重量部[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量部]からなるコア-シェル型グラフト共重合体である乳化重合体、等が好ましく使用されうる。上記(1)～(3)に記載した乳化重合体の一般的な製造方法は、例えば、特開平2-269755号公報等に詳細に記載されているが、これに限定されるものではない。

#### 【0053】

前記重合体粒子(B-2)の体積平均粒子径は、被覆効率の点から、体積平均粒子径0.01～0.5 $\mu$ mの範囲が好ましく、0.05～0.5 $\mu$ mの範囲がより好ましい。なお、重合体粒子(B-2)の体積平均粒子径は、例えば、日立製作所製のU-2000スペクトロフォトメーターを使用して546nmの波長の光散乱を用いて測定することができる。

#### 【0054】

本発明で用いられる増粘剤(B)の製造方法については特に制限はないが、例えば、懸濁重合により製造した体積平均粒子径が50～500 $\mu$ mの重合体粒子(B-1)の懸濁液と、乳化重合により製造した体積平均粒子径が0.01～0.5 $\mu$ mの重合体粒子(B-2)のラテックスを混合し、その混合物に電解質水溶液を接触させることにより、重合体粒子(B-1)を重合体粒子(B-2)で効率良く被覆することができる。ここで被覆とは、重合体粒子の表面を別の重合体粒子で覆うことであり、例えばより軟質の重合体粒子をより硬質の重合体粒子で被覆することによって、乾燥機内での付着やパウダー同士の融着を防止することができる。

#### 【0055】

体積平均粒子径が50～500 $\mu$ mの重合体粒子(B-1)の懸濁液と体積平均粒子径が0.01～0.5 $\mu$ mの重合体粒子(B-2)のラテックスの混合方法については特に制限はないが、重合体粒子(B-1)の懸濁液の攪拌下に重合体粒子(B-2)のラテックスを添加、あるいは重合体粒子(B-2)のラテックスの攪拌下に重合体粒子(B-1)の懸濁液を添加することにより実施するのが好ましい。上記混合時における重合体粒子(B-2)のラテックスおよび重合体粒子(B-1)の懸濁液の固形分濃度についてはとくに制限はないが、通常のコア-シェル重合操作で得られる重合体ラテックスまたは重合体懸濁液をそのまま用いるのが製造上最も簡便である。通常は、乳化重合法による重合体ラテックスでは25～45重量%、懸濁重合法による重合体懸濁液では33～45重量%であるのが好ましい。混合時の温度は、その後の熱処理操作のユーティリティー使用量を考慮すると、5℃以上であることが好ましい。

#### 【0056】

次に、本発明で用いられる増粘剤(B)を製造するにあたり、上記の如く、重合体粒子(B-1)の懸濁液と重合体粒子(B-2)のラテックスの混合物に電解質水溶液を接触

させることについて説明する。前記電解質水溶液との接触は、攪拌下に、重合体懸濁液と重合体ラテックスの混合物へ電解質水溶液を添加することにより実施するのが好ましい。この操作により、例えば重合体粒子（B-1）を懸濁重合法により製造する時に副成した重合体微粒子が、体積平均粒子径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の重合体粒子（B-2）とともに体積平均粒子径が $50 \sim 500 \mu\text{m}$ の重合体粒子（B-1）表面に凝析し、重合体粒子（B-1）の表面を被覆することができる。これにより、例えば懸濁重合法等において発生した重合体微粒子（微粉）を除去できるため、脱水時における固液分離性の悪化や、脱水排水中への重合体微粒子（微粉）の流出に関する問題を改善することができる。

#### 【0057】

前記電解質水溶液としては特に制限はなく、例えば、高分子ラテックスを凝析若しくは凝固しうる性質を有する有機酸（若しくはその塩）または無機酸（若しくはその塩）の水溶液であれば良いが、具体的には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、塩化カルシウム、硫酸第一鉄、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、塩化バリウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、硫酸第二鉄、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、鉄ミョウバン等の無機塩類の水溶液、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸類の水溶液、酢酸、ギ酸等の有機酸類およびそれらの水溶液、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カルシウム等の有機酸塩類の水溶液を単独または2種以上を混合して用いることができる。特に、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化バリウム、塩化第一鉄、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、鉄ミョウバン、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸の水溶液を好適に用いることができる。

#### 【0058】

前記電解質水溶液の濃度は、 $0.001$ 重量%以上、好ましくは $0.1$ 重量%以上、さらに好ましくは $1$ 重量%以上である。電解質水溶液の濃度が $0.001$ 重量%以下の場合には、重合体粒子を凝析させるために多量の電解質水溶液を添加する必要があり、その後の熱処理操作時のユーティリティー使用量が多くなるため好ましくない。

#### 【0059】

前記重合体粒子（B-1）の懸濁液と重合体粒子（B-2）のラテックスの混合物に対する電解質水溶液の添加は、重合体粒子（B-2）のピカット軟化温度以下の温度で実施するのが好ましい。電解質水溶液を添加する際の混合物の温度が重合体粒子（B-2）のピカット軟化温度を超える場合には、例えば、生成する増粘剤（B）の形状が歪になり脱水後含水率が高くなる、未凝固の重合体粒子（B-2）が残存し固液分離性の悪化を招く、若しくは増粘剤（B）間の凝集が頻発するなどの問題が発生することがあるため、好ましくない。

#### 【0060】

前記重合体粒子（B-1）の懸濁液と重合体粒子（B-2）のラテックスの混合物へ電解質水溶液を添加する際は、混合物の固形分濃度を $20 \sim 50$ 重量%に調整した後、実施するのが好ましい。前記固形分濃度が $20$ 重量%未満の場合は、電解質水溶液添加後も系中に重合体微粒子が残存する場合があります、一方、前記固形分濃度が $50$ 重量%より高い場合は、重合体粒子（B-2）を介した二次凝集粒子が生成する場合があります、脱水後の含水率が高くなる傾向があるため好ましくない。

#### 【0061】

本発明で用いられる増粘剤（B）における重合体粒子（B-1）と重合体粒子（B-2）の固形分重量比は、好ましくは重合体粒子（B-1） $100$ 重量部に対して、重合体粒子（B-2）が $0.5 \sim 30$ 重量部であり、より好ましくは $1 \sim 20$ 重量部、さらに好ましくは $2 \sim 15$ 重量部、とくに好ましくは $3 \sim 10$ 重量部である。重合体粒子（B-1） $100$ 重量部に対して、重合体粒子（B-2）が $0.5$ 重量部未満の場合は、電解質水溶液添加後も系中に重合体微粒子が残存し、そのため固液分離性が悪化する傾向があり、得

られた増粘剤（Ｂ）を乾燥する際に、乾燥機内壁面への付着が多くなる傾向があるため好ましくない。また、重合体粒子（Ｂ－１）１００重量部に対して、重合体粒子（Ｂ－２）が３０重量部を超える場合は、重合体粒子（Ｂ－２）を介した二次凝集粒子が生成しやすくなる傾向があり、また、残存する乳化剤量も多くなる傾向があるため、ポリ乳酸系樹脂の加水分解を促進しやすくなり、増粘効果が低下する傾向がある。

#### 【００６２】

本発明で用いられる増粘剤（Ｂ）を製造するにあたり、重合体粒子（Ｂ－１）の懸濁液と重合体粒子（Ｂ－２）のラテックスの混合物における重合体粒子（Ｂ－２）のラテックスの比率が高い場合、電解質水溶液の添加速度が極端に速い場合、または電解質水溶液の濃度が極端に高い場合には、電解質水溶液を添加する際に著しい粘度上昇が見られる場合がある。このような場合は、系中に適宜水を加えるなど、通常の攪拌状態が維持できる程度に系の粘度を低下させる操作を実施すればよい。電解質水溶液の量は、重合体粒子（Ｂ－１）の懸濁液と重合体粒子（Ｂ－２）のラテックスとの混合物中における重合体粒子（Ｂ－２）の比率により異なるが、熱処理後に未凝固の重合体粒子（Ｂ－２）が存在しなくなる量以上を添加すればよい。

#### 【００６３】

例えば、前記電解質水溶液が酸性水溶液であって造粒後の懸濁液が酸性を示す場合は、水酸化ナトリウムなどのアルカリで中和した後、また前記電解質水溶液が中性水溶液の場合はそのまま、５０～１２０℃で熱処理を行うのが好ましい。これにより、重合体粒子（Ｂ－１）の表面を被覆した重合体粒子（Ｂ－２）の凝集体が緻密化し、得られる増粘剤（Ｂ）の含水率を低下することができる。

#### 【００６４】

その後、通常の方法で脱水および乾燥を行うことにより、本発明における増粘剤（Ｂ）を得ることができる。

#### 【００６５】

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物におけるポリ乳酸系樹脂（Ａ）と増粘剤（Ｂ）との配合割合は必要に応じて幅広く採用できるが、好ましくはポリ乳酸系樹脂（Ａ）１００重量部に対して増粘剤（Ｂ）０．１～５０重量部であり、好ましくは増粘剤（Ｂ）が０．１～２０重量部、より好ましくは０．５～１０重量部、さらに好ましくは０．５～７重量部である。前記増粘剤（Ｂ）の配合量が０．１重量部未満では熔融粘度を十分に増大できず、安定した加工性を実現できない場合があり、一方、５０重量部を超える範囲では、熔融粘度が高すぎ、得られる成形体が収縮したり、その光沢や透明性が失われる場合がある。

#### 【００６６】

本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂（Ａ）としては、ポリ乳酸または乳酸を主成分とする他のヒドロキシカルボン酸との共重合体であれば制限無く使用できる。ここで主成分とは、全酸成分中５０重量％を越えることを意味する。乳酸としては、Ｌ－乳酸、Ｄ－乳酸が挙げられる。ポリ乳酸は従来公知の方法で合成することができる。すなわち、乳酸からの脱水縮合、または乳酸環状二量体ラクチドの開環重合によって合成することができる。脱水縮合を実施する場合、Ｌ－乳酸、Ｄ－乳酸、ＤＬ－乳酸、またはこれらの混合物のいずれの乳酸を用いてもよい。ポリ乳酸におけるＬ－乳酸単位、Ｄ－乳酸単位の構成モル比（Ｌ－乳酸／Ｄ－乳酸）は１００／０～０／１００のいずれであってもよいが、Ｌ／Ｄ比が１００／０～６０／４０であることが好ましく、さらに好ましいＬ／Ｄ比は１００／０～８０／２０である。

#### 【００６７】

本発明においては、ポリ乳酸系樹脂（Ａ）と増粘剤（Ｂ）を含有する組成物に対し、更にコア－シェル型グラフト共重合体（Ｃ）を含有することができる。本発明で用いられるコア－シェル型グラフト共重合体（Ｃ）は、特定の単量体混合物を重合することにより得られる重合体からなり、前記増粘剤（Ｂ）と併用することにより、ポリ乳酸系樹脂の物理的、化学的特性を低下させることなく、押出成形、ブロー成形、またはカレンダー成形などの熔融加工時の熔融粘度および耐衝撃強度を効果的に向上させることができる。



#### 【0068】

本発明で用いられるコアシェル型グラフト共重合体(C)は、ガラス転移温度が0℃以下のゴム状重合体(d')をコア層として含み、共重合体(e')をシェル層として含むコアシェル型グラフト共重合体である。前記グラフト共重合体のコア層を形成するゴム状重合体(d')は、1層のみの層構造を有するものであってもよく、あるいは2層以上の多層構造を有するものであってもよい。同様に、シェル層を形成する重合体(e')も1層のみの層構造を有するものであってもよく、あるいは2層以上の多層構造を有するものであってもよい。通常、コアシェル型グラフト共重合体(C)は、前記ゴム状重合体(d')と単量体混合物(e)をグラフト共重合させて得られるものであり、多くの場合、前記ゴム状重合体(d')を固形分として含むゴムラテックス(d'')の存在下で単量体混合物(e)をグラフト重合させて得ることができる。

#### 【0069】

コア層であるゴム状重合体(d')は、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステル単量体(d-1)35～100重量%、芳香族ビニル単量体(d-2)0～65重量%、これらと共重合可能なビニル単量体(d-3)0～20重量%、および多官能性単量体(d-4)0～5重量%を含有する単量体混合物(d)を重合して得られる重合体である。該単量体混合物(d)を、例えば乳化重合させることによって、ゴム状重合体(d')を含むゴムラテックス(d'')を得ることができる。乳化重合法により前記ゴム状重合体(d')を得た場合には、該ゴム状重合体(d')は水性媒体中に分散されたゴムラテックス(d'')の状態のままで、単量体混合物(e)とのグラフト共重合に用いることができる。

#### 【0070】

ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステル単量体(d-1)におけるブタジエンとしては、通常1,3-ブタジエンが用いられうる。アクリル酸アルキルエステルは、本発明のポリ乳酸系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐候性を損なうことなく耐衝撃強度の改良効果を向上させるための成分である。アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0071】

ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステル単量体(d-1)の使用量は、35～100重量%が好ましく、より好ましくは60～95重量%であり、特に好ましくは65～95重量%である。ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステル単量体(d-1)の使用量が35重量%未満では、最終的に得られる成形体の耐衝撃性が充分に改善されない場合がある。

#### 【0072】

ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステル単量体(d-1)に含まれるブタジエンとアクリル酸アルキルエステルの割合は、特に限定されない。ただし、最終的に得られる成形体に高度な耐候性を付与する場合には、ブタジエンとアクリル酸アルキルエステルの合計量を100重量%として、ブタジエン0～25重量%、アクリル酸アルキルエステル75～100重量%とすることが好ましく、ブタジエン0～12重量%、アクリル酸アルキルエステル88～100重量%とすることがより好ましく、ブタジエン0重量%、アクリル酸アルキルエステル100重量%とすることがさらに好ましい。

#### 【0073】

芳香族ビニル単量体(d-2)は、主に本発明のポリ乳酸系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の透明性を向上させる作用を有し、グラフト共重合体(C)の屈折率とポリ乳酸系樹脂(A)の屈折率との差がなるべく小さくなるように調整するための成分である。芳香族ビニル単量体(d-2)の具体例としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンなどを挙げることができるが、これら



に限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0074】

前記芳香族ビニル単量体(d-2)の使用量は0~65重量%である。芳香族ビニル単量体(d-2)の使用量が65重量%を超えると、相対的にブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステル単量体(d-1)の使用量が少なくなり、耐衝撃性の優れたゴム状重合体(d')が得られにくくなる傾向がある。ただし、透明性を必要としない場合、もしくは耐衝撃強度を重要視する場合には、0~25重量%とすることが好ましく、0重量%とすることがより好ましい。

#### 【0075】

これらと共重合可能なビニル単量体(d-3)は、主にグラフト重合体(C)とポリ乳酸系樹脂(A)との相溶性の微調整を行うための成分である。これらと共重合可能なビニル単量体(d-3)の具体例としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体や、4-ヒドロキシブチルアクリレートなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0076】

これらと共重合可能なビニル単量体(d-3)の使用量は0~20重量%であり、好ましくは0~10重量%であり、より好ましくは0重量%である。これらと共重合可能なビニル単量体(d-3)の使用量が20重量%を超えると、相対的にブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(d-1)の使用量が少なくなり、耐衝撃性の優れたゴム状重合体(d')が得られにくくなる傾向がある。

#### 【0077】

多官能性単量体(d-4)は、得られるゴム状重合体(d')中に架橋構造を形成させるための成分である。前記多官能性単量体(d-4)の具体例としては、例えばジビニルベンゼン、アリルアクリレート、アリルメタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。多官能性単量体(d-4)としては他に、マクロマーと呼ばれる両末端にラジカル重合可能な官能基を有する分子、例えば $\alpha$ ,  $\omega$ -ジメタクリロイルオキシポリオキシエチレンなどを用いることもできる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0078】

多官能性単量体(d-4)の使用量は0~5重量%であり、好ましくは0.1~3重量%である。多官能性単量体(d-4)の使用量が5重量%を超えると、架橋度が高くなり過ぎて耐衝撃性が低下する場合がある。

#### 【0079】

ゴム状重合体(d')を得る方法には特に限定がなく、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステル単量体(d-1)、芳香族ビニル単量体(d-2)、これらと共重合可能なビニル単量体(d-3)および多官能性単量体(d-4)をそれぞれ所望量含有した単量体混合物(d)に、水性媒体、重合開始剤、乳化剤などを配合し、例えば通常の乳化重合法によって重合させ、ゴムラテックス(d'')を得る方法などを採用することができる。

#### 【0080】

ゴム状重合体(d')を得る際の、単量体混合物(d)の重合法には特に限定はなく、例えば一段階で行っても良く、多段階で行っても良い。また単量体混合物(d)の添加は、まとめて一括で添加しても良く、連続して添加しても良く、2段階以上に分けて、それらの組み合わせで添加を行っても良く、特に限定はない。

#### 【0081】

単量体混合物(d)は、水性媒体、開始剤、乳化剤などが予め導入された反応容器中に、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(d-1)、芳香族ビニル単量体(d-2)、これらと共重合可能なビニル単量体(d-3)および多官能性単

量体（d-4）を各々別々に、あるいはそれらのいくつかの組み合わせで別々に導入し、反応容器中で攪拌混合して、エマルションの形で得ることもできる。この場合、反応容器内を重合開始可能な条件に移行することにより、例えば通常の乳化重合法によって単量体混合物（d）を重合させ、ゴムラテックス（d'）に乳化分散した状態でゴム状重合体（d'）を得ることができる。

#### 【0082】

かくして得られるゴム状重合体（d'）のガラス転移温度は0℃以下であり、好ましくは-30℃以下である。ガラス転移温度が0℃を超えると、最終的に組成物から得られる成形体に大きな変形速度が加えられた場合に衝撃を吸収できない場合がある。

#### 【0083】

シェル層を構成する単量体混合物（e）は、メタクリル酸アルキルエステル単量体（e-1）10～100重量%、アクリル酸アルキルエステル単量体（e-2）0～60重量%、芳香族ビニル単量体（e-3）0～90重量%、シアン化ビニル単量体（e-4）0～25重量%、およびこれらと共重合可能なビニル単量体（e-5）0～20重量%からなるものである。

#### 【0084】

メタクリル酸アルキルエステル単量体（e-1）は、主にグラフト共重合体（C）とポリ乳酸系樹脂（A）との接着性を向上させ、本発明のポリ乳酸系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を向上させるための成分である。メタクリル酸アルキルエステル単量体（e-1）の具体例としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどの炭素数1～5のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0085】

メタクリル酸アルキルエステル単量体（e-1）の使用量は10～100重量%であり、好ましくは20～100重量%であり、より好ましくは30～100重量%である。10重量%未満では、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を充分に向上できない場合がある。さらに、メタクリル酸アルキルエステル単量体（e-1）中に、好ましくは60～100重量%、より好ましくは80～100重量%のメチルメタクリレートを含有することにより、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を飛躍的に改善することができる。

#### 【0086】

アクリル酸アルキルエステル単量体（e-2）は、主にグラフト共重合体（C）のシェル層の軟化温度を調整することにより、最終的に得られる成形体中におけるグラフト共重合体（C）のポリ乳酸系樹脂（A）中への良好な分散を促進し、成形体の耐衝撃強度を向上させるための成分である。アクリル酸アルキルエステル単量体（e-2）の具体例としては、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの炭素数2～12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0087】

アクリル酸アルキルエステル単量体（e-2）の使用量は0～60重量%であり、好ましくは0～50重量%であり、より好ましくは0～40重量%である。60重量%を超えると、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステル単量体（e-1）の使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が充分に向上されない場合がある。

#### 【0088】

グラフト共重合体（C）とポリ乳酸系樹脂（A）との接着性を十分に維持しつつ、最終的に得られる成形体中におけるグラフト共重合体（C）のポリ乳酸系樹脂（A）中への良好な分散を達成するために、単量体混合物（e）に含まれるメタクリル酸アルキルエステル単量体（e-1）とアクリル酸アルキルエステル単量体（e-2）の合計量を100重量%として、（e-1）60～100重量%、（e-2）0～40重量%とすることが好

ましく、(e-1) 70~100重量%、(e-2) 0~30重量%とすることがより好ましく、(e-1) 80~100重量%、(e-2) 0~20重量%とすることがさらに好ましい。

#### 【0089】

芳香族ビニル単量体(e-3)は、主に最終的に得られる成形体の透明性を向上させる作用を有し、グラフト共重合体(C)の屈折率とポリ乳酸系樹脂(A)の屈折率との差がなるべく小さくなるように調整するための成分である。芳香族ビニル単量体(e-3)の具体例としては、例えば芳香族ビニル単量体(d-2)の具体例として例示された単量体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0090】

芳香族ビニル単量体(e-3)の使用量は、0~90重量%であり、好ましくは0~50重量%、より好ましくは0~30重量%である。90重量%を超えると、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステル単量体(e-1)の使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上できない場合がある。

#### 【0091】

シアン化ビニル単量体(e-4)は、主にグラフト共重合体(C)とポリ乳酸系樹脂(A)との相溶性の微調整を行うための成分である。シアン化ビニル単量体(e-4)の具体例としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0092】

シアン化ビニル単量体(e-4)の使用量は0~25重量%であり、より好ましくは0重量%である。25重量%を超えると、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステル単量体(e-1)の使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上できなくなる場合がある。

#### 【0093】

これらと共重合可能なビニル単量体(e-5)は、主にポリ乳酸系樹脂組成物の成形時の加工性を改良するための成分である。前記ビニル単量体(e-5)の具体例としては、例えばメチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0094】

これらと共重合可能なビニル単量体(e-5)の使用量は0~20重量%であり、好ましくは0~10重量%、より好ましくは0重量%である。共重合可能なビニル単量体(e-5)の使用量が20重量%を超えると、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステル単量体(e-1)の使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されなくなる場合がある。

#### 【0095】

本発明で用いられるコアシェル型グラフト共重合体(C)は、前記ゴム状重合体(d')と単量体混合物(e)とをグラフト共重合させて得ることができる。単量体混合物(e)はグラフト共重合の結果として重合体(e')を与える。

#### 【0096】

本発明に用いられるコアシェル型グラフト共重合体(C)のコア層であるゴム状重合体(d')およびシェル層である重合体(e')の比率は、(d') 50~95重量部、(e') 50~5重量部であることが好ましく、より好ましくは(d') 60~95重量部、(e') 40~5重量部である(ただし、(d')と(e')の合計は100重量部)。ゴム状重合体(d')が50重量部より少なく、重合体(e')が50重量部より多くなると、本発明のポリ乳酸系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を十分に向上させることができないため好ましくない。また、ゴム状重合体(d')が95重

量部より多く、重合体（e'）が5重量部より少なくなると、グラフト共重合体（C）とポリ乳酸系樹脂（A）との接着性が失われて本発明のポリ乳酸系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されないために好ましくない。

#### 【0097】

本発明で用いられるコアシェル型グラフト共重合体（C）を得る方法には特に限定がなく、前記のごとく調製したガラス転移温度が0℃以下のゴム状重合体（d'）を含むゴムラテックス（d''）に、メタクリル酸アルキルエステル単量体（e-1）、アクリル酸アルキルエステル単量体（e-2）、芳香族ビニル単量体（e-3）、シアン化ビニル単量体（e-4）および単量体（e-1）～単量体（e-4）と共重合可能なビニル単量体（e-5）をそれぞれ所望量含有した単量体混合物（e）を添加し、重合開始剤などを配合して通常の重合法によって重合させ、得られたグラフト共重合体ラテックスから粉末状のグラフト共重合体（C）を得る方法などを採用することができる。

#### 【0098】

なお、前記単量体混合物（e）の重合は、1段階で行ってもよく、多段階で行ってもよく、特に限定がない。前記単量体混合物（e）の添加は、まとめて一括で添加して良く、連続して添加しても良く、2段階以上に分けてそれらの組み合わせで添加を行っても良く、特に限定がない。

#### 【0099】

このようにして得られるコアシェル型グラフト共重合体ラテックス中の粒子は、通常の電解質の添加による塩析、凝析や熱風中に噴霧、乾燥させることにより、ラテックスから取り出される。また、必要に応じて、通常の方法により洗浄、脱水、乾燥などが行なわれる。

#### 【0100】

ポリ乳酸系樹脂（A）とコアシェル型グラフト共重合体（C）との配合割合は幅広く採用できるが、ポリ乳酸系樹脂（A）100重量部に対して、コアシェル型グラフト共重合体（C）1～50重量部であり、好ましくは5～40重量部であり、さらに好ましくは8～30重量部である。1重量部未満では耐衝撃強度を向上させる効果が充分発現できず、また50重量部を超えると熔融粘度が高くなりすぎるため、得られる成形体が収縮したり、その光沢が失われるなど好ましくない現象が現れる。

#### 【0101】

本発明の樹脂組成物を製造する方法としては特に限定はなく、公知の方法を採用することができる。例えば、ポリ乳酸系樹脂（A）、増粘剤（B）およびコアシェル型グラフト共重合体（C）を予めヘンシェルミキサー、タンブラーなどを用いて混合した後、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロールなどを用いて熔融混練することにより樹脂組成物を得る方法などを採用することができる。

#### 【0102】

更に、例えば、ポリ乳酸系樹脂（A）100重量部に対して、増粘剤（B）が50重量部を超えた範囲で混合した高濃度のマスターバッチを予め製造しておき、実際の成形加工時に、0.1～50重量部の範囲で所望の添加量になるように前記マスターバッチをポリ乳酸系樹脂と混合、希釈して使用してもよい。

#### 【0103】

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物には、必要に応じて、展着剤、滑剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤、抗菌・抗カビ剤などの他の添加剤を単独または2種以上を組合せて添加してもよい。

#### 【0104】

本発明のポリ乳酸系樹脂組成物からの成形体を得る方法は特に限定されるものではなく、一般に用いられている成形法を適用できるが、例えば押出成形法、カレンダー成形法、ブロー成形法、射出成形法などを好ましく適用できる。本発明によれば、熔融加工時において、より高い熔融粘度が要求される押出成形法やカレンダー成形法においても安定した加工性を発現し、かつ、表面性が良好で耐衝撃性に優れる成形品を得ることができる。

## 【実施例】

### 【0105】

以下、実施例および比較例に基づき、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において「部」は「重量部」を示す。また、グリシジルメタクリレートはGMA、グリシジリアクリレートはGA、メチルメタクリレートはMMA、ブチルアクリレートはBA、スチレンはST、 $\alpha$ -メチルスチレンは $\alpha$ MST、アリルメタクリレートはALMA、ラウロイルパーオキシドはLPO、2-エチルヘキシルチオグリコレートは2EHTGと略して記載する。実施例および比較例で用いた評価方法を以下にまとめて示す。

### 【0106】

(重合転化率の測定)

次式により重合転化率を算出した。

重合転化率(%) = (重合体生成量 / 単量体仕込量)  $\times$  100

### 【0107】

(重量平均分子量の測定)

重合体粒子の重量平均分子量は、試料をテトラヒドロフラン(THF)に溶解させ、その可溶分を、ポリスチレンを基準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(WATERS社製、510型ポンプ410RI486UV)を使用して求めた(試料溶液: 試料20mg / THF 10mL、測定温度: 25℃、検出器: 示差屈折系、注入量: 1mL)。

### 【0108】

(重合体粒子の体積平均粒子径の測定)

50~500  $\mu$ mの重合体粒子の体積平均粒子径は、日機装株式会社製粒度分析計(マイクロトラックFRA)を用いて測定した。

### 【0109】

(重合体粒子の体積平均粒子径の測定)

0.01~0.5  $\mu$ mの重合体粒子の体積平均粒子径は、日立製作所製のU-2000スペクトロフォトメーターを使用して546nmの波長の光散乱を用いて測定した。

### 【0110】

(ガラス転移温度の測定)

重合体粒子のガラス転移温度は、試料を100℃まで昇温してメルトクエンチした後、示差走査熱量測定法(昇温速度10℃/分)により求めた。

### 【0111】

(ピカット軟化温度の測定)

重合体粒子のピカット軟化温度は、JIS K-7206、A50法(試験荷重10N、昇温速度50℃/hr)により求めた。

### 【0112】

(ペレット作製条件)

80℃で5時間乾燥したポリ乳酸樹脂(三菱化学株式会社製、LACEA-100J)100部と、増粘剤試料5部の混合物を、日本製鋼所株式会社製44mm二軸押出機(TEX44)を用いて、以下の条件(成形温度、スクリュウ回転数、吐出量、ダイス径)で熔融混練させ、ペレットを作製した。

シリンダ温度: C1=160℃、C2=160℃、C3=170℃、C4=180℃、C5=190℃、C6=200℃、ダイス=210℃

スクリュウ回転数: 100rpm

吐出量: 20kg/hr

ダイス径: 3mm $\phi$

### 【0113】

(射出成形条件)

上記のような方法で作製したペレットを、三菱重工株式会社製の160MSP射出成形

機を用いて、以下の条件で射出成形し、物性評価用の成形体を得た。

シリンダ温度：C 1 = 180℃、C 2 = 190℃、C 3 = 200℃、ノズル = 210℃、金型 = 20℃

#### 【0114】

（溶融粘度の評価）

溶融粘度の指標として、上記ペレットのメルト・フロー・インデックス（以下、MFI と略す）を用いた。MFI は小さいほど、溶融粘度が高いことを示す。上記ペレットのMFI は、メルトインデクサー（東洋精機株式会社製、P-101）を使用して、シリンダ温度：260℃、荷重：2.16kg の条件下で測定した。

#### 【0115】

（パウダーの熱融着性の評価）

直径3cmのアルミニウム製容器の底に0.5gの増粘剤試料パウダーを薄く敷き、オープン中で1時間加熱したときにパウダーがメルトして金属壁面に粘着する温度を測定、比較した。

#### 【0116】

（成形体表面の光沢の評価）

成形体表面の光沢は、前記押出成形により得られる平板状の成形体の表面を、光沢計（ガードナー社製、マイクログロス60°）を使用して測定した。

#### 【0117】

（アイゾット衝撃強度）

アイゾット衝撃強度は、前記射出成形により得られる平板状の成形体を用い、ASTM D-256に準拠して測定した（試験片形状：1/4インチ、ノッチ付き、測定温度：23℃、サンプル数5の平均値、単位：kJ/m<sup>2</sup>）。

#### 【0118】

（合成例）

本発明における増粘剤（B）の製造のための重合体粒子（B-1）の懸濁液の合成例1、前記重合体粒子（B-1）を被覆するために用いる重合体粒子（B-2）のラテックスの合成例2、3および4、重合体粒子（B-1）の表面に重合体粒子（B-2）を被覆した増粘剤（B）の合成例5、ポリ乳酸系樹脂用増粘剤の乳化重合法による合成例6、コア-シェル型グラフト共重合体（C）の合成例7、8を以下に示す。

#### 【0119】

（合成例1）重合体粒子（B-1）の懸濁液の調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に、蒸留水200部、第三リン酸カルシウム0.6部、 $\alpha$ オレフィンスルホン酸ナトリウム0.005部を投入した。次いで容器内を窒素で置換した後、攪拌しながら反応器を40℃に昇温した。次いでLPO1.0部を添加し15分間攪拌した後、GMA40部、MMA45部、BA15部、2EHTG0.7部の単量体混合物を添加し、単量体の分散粒子径が200 $\mu$ m程度となるように攪拌機の回転数を調整した。その後、反応容器を60℃に昇温して3時間重合を行い、さらに80℃に昇温して2時間攪拌して重合を完結させ、重合体固形分濃度35重量%の重合体懸濁液を得た。重合転化率は99.6%であり、体積平均粒子径は200 $\mu$ mであった。また懸濁重合体粒子のガラス転移温度は74℃であり、重量平均分子量は52000であった。

#### 【0120】

（合成例2）重合体粒子（B-2）のラテックスの調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水220部、ホウ酸0.3部、炭酸ナトリウム0.03部、N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウム0.09部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.09部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.006部、および硫酸第一鉄7水塩0.002部を仕込み、窒素置換後、80℃に昇温した。これにMMA25部、ALMA0.1部、t-ブチルヒドロパーオキシド0.1部よりなる単量体混合物のうち25重量%を一括して仕込み、45分間重合を行った。続いてこの混合液の残り75重量%を1時間にわたって連続追加した。追加終了後、同温度で2時間保持

し重合を完結させた。また、この間に 0.2 部の N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウムを追加した。得られた最内層架橋メタクリル系重合体ラテックス中の重合体粒子の体積平均粒子径は、0.16  $\mu\text{m}$  であり、重合転化率は 98.0% であった。続いて、得られた架橋メタクリル系重合体ラテックスを窒素気流中で 80℃ に保ち、過硫酸カリウム 0.1 部を添加した後、BA 4 部、ST 9 部、ALMA 1 部の単量体混合液を 5 時間にわたって連続追加した。この間にオレイン酸カリウム 0.1 部を 3 回に分けて添加した。単量体混合液の追加終了後、重合を完結させるためにさらに過硫酸カリウムを 0.05 部添加し、2 時間保持した。得られたゴム状重合体の体積平均粒子径は 0.23  $\mu\text{m}$  であり、重合転化率は 99.0% であった。続いて、得られた上記ゴム状重合体ラテックスを 80℃ に保ち、過硫酸カリウム 0.02 部を添加した後、MMA 24 部、BA 1 部、t-ブチルメルカプタン 0.1 部の混合液を 1 時間にわたって連続追加した。単量体混合液の追加終了後 1 時間保持し、体積平均粒子径が 0.25  $\mu\text{m}$  の多層構造を持つ乳化重合グラフト共重合体ラテックス (X) を得た。なお、乳化重合グラフト共重合体ラテックス (X) のピカット軟化温度は 88℃ であった。

#### 【0121】

(合成例 3) 重合体粒子 (B-2) のラテックスの調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水 200 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1 部、および過硫酸カリウム 0.03 部を仕込み、窒素置換後、65℃ に昇温した。これに MMA 84 部、および BA 16 部よりなる単量体混合物を 4 時間かけて加えた後、1 時間加熱攪拌を続け、重合反応を完結させた。その後、BA 11 部および MMA 9 部よりなる単量体混合物を 1 時間かけて加えた後、さらに 1.5 時間 65℃ で重合を実施し、体積平均粒子径が 0.08  $\mu\text{m}$ 、ピカット軟化温度が 93℃ の乳化重合体ラテックス (Y) を得た。

#### 【0122】

(合成例 4) 重合体粒子 (B-2) のラテックスの調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水 200 部、オレイン酸ソーダ 1.5 部、硫酸第一鉄 0.002 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.005 部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.2 部、リン酸 3 カルシウム 0.2 部、ブタジエン 76 部、スチレン 24 部、ジビニルベンゼン 1.0 部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 0.1 部を仕込み 50℃ で 15 時間重合させ、重合転化率 99%、体積平均粒子径 0.07  $\mu\text{m}$  のゴムラテックス (a) を調製した。上記ゴムラテックス (a) 180 部 (固形分 60 部)、蒸留水 200 部、硫酸第一鉄 0.002 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.004 部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.1 部を混合し、60℃ でスチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタクリレート 3 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃ でスチレン 5 部、メチルメタクリレート 2 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、体積平均粒子径が 0.16  $\mu\text{m}$ 、ピカット軟化温度が 81℃ の乳化重合グラフト共重合体ラテックス (Z) を調製した。

#### 【0123】

(合成例 5) 増粘剤 (B) : 被覆重合体試料の調製

合成例 1 で得られた重合体懸濁液 300 部 (固形分 100 部) を、80℃ に調整した後、攪拌下で、合成例 2 で得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス (X) 16 部 (固形分 5 部)、15 重量% 硫酸ナトリウム水溶液 2 部の順で滴下した。その後、攪拌下で 95℃ まで昇温し熱処理操作を実施した。

#### 【0124】

遠心脱水機を用いて濾過し、得られた重合体粒子を水洗し、流動乾燥機により 50℃ で 1 時間乾燥させて白色粉末状の増粘剤試料 (1) を得た。

#### 【0125】

(合成例 6) 乳化重合法による増粘剤の調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水200部、ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ0.5部を入れた。次いで容器内を窒素で置換した後、攪拌しながら反応器を70℃に昇温した。次いで過硫酸カリウム0.2部を添加し15分間攪拌した後、GMA40部、MMA45部、BA15部、および2EHTG0.7部の混合物を4時間にわたって連続添加した。添加終了後更に1時間攪拌し、そののち冷却して、乳化重合体ラテックスを得た。重合転化率は99.6%であった。得られた乳化重合体ラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた乳化重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により50℃で15時間乾燥させて重量平均分子量が52000、体積平均粒子径が0.08μmの乳化重合体試料(41)を得た。

#### 【0126】

(合成例7) コアーシェル型グラフト共重合体(C)の調製

水200部、オレイン酸ナトリウム1.5部、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.002部、EDTA・2Na塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.2部、リン酸三カリウム0.2部、ブタジエン100部、ジビニルベンゼン0.5部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.1部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、50℃で15時間重合させ、重合転化率99%、平均粒子径0.08μm、ガラス転移温度-90℃のゴムラテックス(R1-1)を得た。

#### 【0127】

次いで、前記ゴムラテックス(R1-1)7部(固形分)、水200部、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.0017部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.17部、リン酸三カリウム0.17部、ブタジエン93部、ジビニルベンゼン0.45部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.085部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、50℃で重合させ、重合開始から6時間、12時間、18時間、および24時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.3部を添加し、30時間経過後、重合転化率99%、平均粒子径0.21μm、ガラス転移温度-90℃のゴムラテックス(R1-2)を得た。

#### 【0128】

さらに、前記ゴムラテックス(R1-2)150部(固形分50部)、水200部、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を混合した後、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、MMA45部、ST5部およびクメンハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.23μmのグラフト共重合体ラテックス(G1-1)を得た。

#### 【0129】

得られたグラフト共重合体ラテックス(G1-1)を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体(I)を得た。

#### 【0130】

(合成例8) コアーシェル型グラフト共重合体(C)の調製

水200部、オレイン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.002部、EDTA・2Na塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.2部、リン酸三カリウム0.2部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、BA99部、ジビニルベンゼン1部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を50℃で10時間かけて連続添加し、重合開始から2.5時間、5時間、7.5時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.5部を添加し、後重合1時間の後、重合転化率99%、平均粒子径0.08μm、ガラス転移温度-43℃のゴム状重合体を含むゴムラテックス(R2-1)を得た。

#### 【0131】

次いで、前記ゴムラテックス(R2-1)5部(固形分)、水190部、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.0019部、EDTA・2Na塩0.0048部、ホルムアル



デヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.19 部、リン酸三カリウム 0.19 部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、BA94.05 部、ジビニルベンゼン 0.95 部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 0.095 部の混合液を 50℃で 9.5 時間かけて連続添加し、重合開始から 2.5 時間、5 時間、7.5 時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム 0.2 部を添加し、後重合 1 時間の後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.22  $\mu\text{m}$ 、ガラス転移温度 -43℃のゴムラテックス (R2-2) を得た。

#### 【0132】

前記ゴムラテックス (R2-2) 180 部 (固形分 60 部)、水 200 部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1 部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を 70℃にした。その後、MMA 36 部、EA 4 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.1 部の混合液を 2 時間 30 分にわたって連続添加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径 0.24  $\mu\text{m}$  のグラフト共重合体ラテックス (G2-1) を得た。

#### 【0133】

得られたグラフト共重合体ラテックス (G2-1) を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (V) を得た。

#### 【0134】

##### (実施例 1)

合成例 5 で得られた増粘剤試料 (1) 3 部をポリ乳酸 100 部に配合し、前記方法に従って、MFI、成形体の表面性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0135】

##### (実施例 2～8)

増粘剤 (B) として、重合開始剤である LPO の添加量を 1.0 部とし、連鎖移動剤である 2EHTG の添加量を 0.7 部として得られる重量平均分子量を 50000～60000 程度に調整し、表 1 に示したように GMA および GA の組成比を変更して懸濁重合体粒子を製造した以外は、合成例 5 と同様の方法により増粘剤試料 (2)～(8) を得た。得られた増粘剤試料 3 部をポリ乳酸 100 部に配合し、実施例 1 と同様の方法により、MFI、成形体の表面性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0136】

【表 1】

実施例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
増粘剤試料番号	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
組成(部)	GMA	40	10	16	25	—	55	100
	GA	—	—	—	—	40	—	—
	MMA	45	60	56	50	45	30	—
	BA	15	30	28	25	15	15	—
重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
連鎖移動剤	2EHTG	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
重合転化率 (%)	99.6	99.9	99.7	99.8	99.9	99.7	99.8	99.8
懸濁重合体の 重量平均分子量	52000	58000	57000	55000	52000	59000	58000	58000
懸濁重合体の 体積平均粒子径 (μm)	200	195	205	205	210	195	190	205
懸濁重合体の ガラス転移温度 (℃)	74	60	61	63	64	75	78	79
MF I (g/10min)	7.8	17.0	11.9	15.0	7.9	7.6	4.0	3.1
成形体の表面光沢 (%)	89.4	92.1	91.4	90.2	89.2	87.6	86.4	85.1

## 【0137】

表1の結果より、実施例1～8では、良好なMFI、成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。

## 【0138】

(実施例9～16)

増粘剤(B)として、重合開始剤であるLPOの添加量を1.0部とし、連鎖移動剤である2EHTGの添加量を0.5部として得られる重量平均分子量を70000程度に調整し、表2に示したようにGMAの組成比を変更して懸濁重合体粒子を製造した以外は、

合成例 5 と同様の方法により増粘剤試料（ 9 ）～（ 1 6 ）を得た。得られた増粘剤試料 3 部をポリ乳酸 1 0 0 部に配合し、実施例 1 と同様の方法により MF I 、成形体の表面性の評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 9 】

【表 2】

実施例番号	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
増粘剤試料番号	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
組成(部)								
懸濁重合体組成	GMA MMA ST $\alpha$ MST	16 3 81 —	19 1 80 —	31 2 67 —	38 2 60 —	44 — 56 —	58 — 42 —	90 — — 10
重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
連鎖移動剤	2EHTG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合転化率 (%)	99.8	99.7	99.8	99.9	99.6	99.7	99.8	99.8
懸濁重合体の重量平均分子量	68000	67000	70000	72000	72000	69000	68000	68000
懸濁重合体の体積平均粒子径 ( $\mu$ m)	305	310	320	275	300	280	290	275
懸濁重合体のガラス転移温度 (°C)	96	94	93	91	89	87	84	92
懸濁重合体の屈折率	1.57	1.57	1.57	1.56	1.56	1.56	1.55	1.52
MF I (g/10min)	15.2	11.9	11.2	10.0	8.0	7.8	6.6	6.0
成形体の表面光沢 (%)	93.5	93.0	92.4	91.3	90.8	90.0	88.2	87.2

【 0 1 4 0 】

表 2 の結果より、実施例 9 ～ 1 6 では、良好な MF I 、成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。

【0141】

(実施例17～23)

GMA40部に固定し、表3に示すように重合開始剤LPO、および連鎖移動剤2EHTGの添加量を変更した以外は、合成例5と同様の方法により、重量平均分子量を変更した増粘剤試料(17)～(23)を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例1と同様の方法によりMFIおよび成形体の表面性の評価を行った。結果を表3に示す。

【0142】

【表3】

実施例番号	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
増粘剤試料番号	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)
組成(部)							
懸濁重合体組成	GMA 40 MMA 45 BA 15	GMA 40 MMA 45 BA 15	GMA 40 MMA 45 BA 15	GMA 40 MMA 45 BA 15	GMA 40 MMA 45 BA 15	GMA 40 MMA 45 BA 15	GMA 40 MMA 45 BA 15
重合開始剤	LPO 1.0	LPO 1.0	LPO 1.0	LPO 1.0	LPO 0.5	LPO 0.2	LPO 0.1
連鎖移動剤	2EHTG 3.0	2EHTG 0.5	2EHTG 0.3	2EHTG 0.1	2EHTG —	2EHTG —	2EHTG —
重合転化率(%)	99.8	99.7	99.8	99.9	99.6	99.7	99.8
懸濁重合体の重量平均分子量	900	72000	145000	187000	290000	370000	450000
懸濁重合体の体積平均粒子径(μm)	205	190	190	200	185	200	205
懸濁重合体のガラス転移温度(℃)	66	74	75	75	76	77	77
懸濁重合体の屈折率	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
MFI(g/10min)	5.5	8.0	9.0	11.0	13.1	15.2	23.0
成形体の表面光沢(%)	76.3	89.4	90.2	91.4	92.2	92.6	—

【0143】

表3の結果より、増粘剤試料(18)～(22)のように懸濁重合体の重量平均分子量が本発明の好ましい範囲内である実施例18～22では、良好なMFIおよび成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。なお、重量平均分子量が450000の実

施例 23 では、MF I を向上させる効果はあるものの、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また、重量平均分子量が 900 の実施例 17 では、MF I を向上させる効果はあるものの、成形体の表面光沢が他より劣る結果であった。

【0144】

(実施例 24 ～ 31)

GMA 16 部に固定し、表 4 に示すように重合開始剤 LPO、および連鎖移動剤 2EH TG の添加量を変更した以外は、合成例 5 と同様の方法により、重量平均分子量を変更した増粘剤試料 (24) ～ (31) を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例 1 と同様の方法により MF I および成形体の表面性の評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0145】

【表 4】

実施例番号	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31
増粘剤試料番号	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)
組成(部)	懸濁重合体 組成	GMA	16	16	16	16	16	16
		MMA	64	64	64	64	64	64
		BA	20	20	20	20	20	20
評価結果	重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.1
	連鎖移動剤	2EHTG	10	0.7	0.5	0.3	0.1	—
	重合転化率 (%)		99.9	99.8	99.8	99.9	99.9	99.7
	懸濁重合体の 重量平均分子量		900	50000	71000	143000	190000	287000
	懸濁重合体の 体積平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )		185	200	195	200	195	185
	懸濁重合体の ガラス転移温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		1.0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7
	MF I (g/10min)		28	24	24	23	22	21
	成形体の表面光沢 (%)		82.4	91.1	91.4	91.2	91.4	91.2
							92.6	—

## 【0146】

表4の結果より、増粘剤試料(25)～(30)のように懸濁重合体粒子の重量平均分子量が本発明の好ましい範囲内である実施例25～30では、良好なMF Iおよび成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。ただし、重量平均分子量が43000の実施例31では、MF Iを向上させる効果はあるものの、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また重量平均分子量が900の実施例24では、MF Iを向上させる効果はあるものの、成形体の表面光沢が他より劣る結果であった。

## 【0147】

(実施例 32～38)

GMA 90 部に固定し、表 5 に示すように重合開始剤 LPO、および連鎖移動剤 2EHTG の添加量を変更した以外は、合成例 5 と同様の方法により、重量平均分子量を変更した増粘剤試料 (32)～(38) を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例 1 と同様の方法により MF I および成形体の表面性の評価を行った。結果を表 5 に示す。

【0148】

【表 5】

実施例番号		実施例	32	33	34	35	36	37	38
増粘剤試料番号		(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)	
組 成 (部)	懸濁重合体組成	GMA	90	90	90	90	90	90	90
		MMA	7	7	7	7	7	7	7
		BA	3	3	3	3	3	3	3
	重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.1
	連鎖移動剤	2EHTG	10	0.5	0.3	0.1	—	—	—
評 価 結 果	重合転化率 (%)	99.8	99.9	99.8	99.9	99.6	99.5	99.8	
	懸濁重合体の重量平均分子量	900	58000	143000	190000	287000	370000	430000	
	懸濁重合体の体積平均粒子径 ( $\mu$ m)	190	190	185	195	180	190	195	
	懸濁重合体のガラス転移温度 (°C)	66	76	77	77	78	78	79	
	MF I (g /10min)	3.5	4.0	12.2	12.8	13.1	15.2	24.0	
成形体の表面光沢 (%)		78.6	91.4	91.2	91.4	91.2	92.6	—	



【0149】

表5の結果より、増粘剤試料（33）～（37）のように懸濁重合体粒子の重量平均分子量が本発明の好ましい範囲内である実施例33～37では、良好なMF Iおよび成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。ただし、重量平均分子量が43000の実施例38では、MF Iを向上させる効果はあるものの、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また重量平均分子量が900の実施例32では、MF Iを向上させる効果はあるものの、成形体の表面光沢が他より劣る結果であった。

【0150】

（実施例39、40および比較例1）

GMA40部に固定し、表6に示すように懸濁重合体粒子のガラス転移温度を変更した以外は、合成例5と同様の方法により、ガラス転移温度を変更した増粘剤試料（39）、（40）を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例1と同様の方法によりMF I、更に前記評価方法に従って熱融着性の評価を行った。結果を表6に示す。

【0151】

【表6】

実施例番号			実施例 39	実施例 40	比較例 1
増粘剤試料番号			(1)	(39)	(40)
組成 (部)	懸濁重合体 組成	GMA	40	40	40
		MMA	45	40	20
		BA	15	20	40
	重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0
	連鎖移動剤	2EHTG	0.7	0.7	0.7
評価結果	重合転化率 (%)		99.6	99.8	99.8
	懸濁重合体の 重量平均分子量		52000	55000	54000
	懸濁重合体の 体積平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )		200	200	205
	懸濁重合体の ガラス転移温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		74	66	55
	MF I (g/10min)		7.7	7.8	7.8
	熱融着温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		110	100	85

【0152】

表6の結果より、実施例39、40のように、懸濁重合体粒子のガラス転移温度が本発

明の範囲内である場合は、良好なMF Iおよびパウダーの熱融着性を示すことがわかる。一方、比較例1のように懸濁重合体のガラス転移温度が本発明の範囲をこえて低い増粘剤試料(40)を使用した場合には、MF Iは良好であるものの、パウダーの熱融着性が低下することがわかる。

【0153】

(実施例41～43および比較例2)

懸濁重合体粒子として合成例1で使用したものと同一ものを使用し表7に示すように懸濁重合体粒子の表面を被覆する乳化重合体試料の種類を変更して増粘剤試料を調製した場合、および増粘剤成分を合成例6に示すように乳化重合法で作製した増粘剤試料(41)を使用した場合の、MF Iおよび熱融着性の評価を実施例39と同様の方法により行った。結果を表7に示す。

【0154】

【表 7】

実施例番号	実施例 41	実施例 42	実施例 43	比較例 2
増粘剤試料番号	(1)	—	—	(41)
増粘剤試料の ガラス転移温度 (°C)	74	74	74	74
被覆するための 乳化重合体試料の種類	(X)	(Y)	(Z)	—
乳化重合体試料の体積平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.25	0.08	0.16	0.08
被覆するための 乳化重合体試料の ビカット軟化温度 (°C)	88	93	81	—
乳化重合体の被覆量 (部)	5	5	5	—
MF I (g/10min)	7.7	7.8	7.8	18.0
熱融着温度 (°C)	110	115	100	70
評価結果				

## 【0155】

表7の結果より、実施例41～43のように、懸濁重合体粒子を被覆する乳化重合体粒子の種類が本発明の好ましい範囲内である場合は、良好なMF Iおよびパウダーの熱融着性を示すことがわかる。一方、比較例2のように増粘剤を乳化重合法で作製した増粘剤試料（41）を使用した場合には、MF Iおよび熱融着性が低下することがわかる。このMF Iの低下はポリ乳酸系樹脂の加水分解によるものと考えられる。また、表面を被覆されていない場合は、パウダーの熱融着性が低下することがわかる。

## 【0156】

（実施例44～50および比較例3～5）

ポリ乳酸系樹脂としてポリ乳酸を使用し、増粘剤試料として実施例1で使用したものに

対し表 8 に示すように懸濁重合体粒子の表面を被覆する乳化重合体粒子の量を変更した場合の、MF I および熱融着性の評価を実施例 3 9 と同様の方法により行った。結果を表 8 に示す。

【 0 1 5 7 】

実施例番号	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50	比較例 3	比較例 4	比較例 5
増粘剤試料番号	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
懸濁重合体の ガラス転移温度 (°C)	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74
被覆するための 乳化重合体試料の種類	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
乳化重合体の被覆量 (部)	0.7	2	5	8	13	18	25	0	0.3	35
MF I (g/10min)	7.7	7.8	7.7	8.0	8.2	9.8	10.0	7.7	7.7	20.4
熱融着温度 (°C)	75	80	110	110	110	110	110	70	70	110
評価結果										

【0158】

表8の結果より、実施例44～50のように、増粘剤成分である懸濁重合体粒子（B－

1)の表面を被覆する乳化重合体粒子(B-2)の量が本発明の範囲内である場合は、良好なMF Iおよびパウダーの熱融着性を示すことがわかる。一方、比較例3、4のように被覆する乳化重合体粒子(B-2)の量が本発明の範囲を外れて少ない場合では、パウダーの熱融着性が低下することがわかる。また、比較例5のように被覆する乳化重合体粒子(B-2)の量が本発明の範囲を超えて多い場合では、MF Iが悪化することがわかる。このMF Iの悪化はポリ乳酸の加水分解によるものと考えられる。

【0159】

(実施例51～56および比較例6～8)

合成例5で得られた増粘剤試料(1)を、表9に示した配合比率でポリ乳酸とブレンドし、実施例1と同様の方法によりMF Iおよび成形体の表面性の評価を行った。結果を表9に示す。

【0160】

【表 9】

実施例番号	実施例 51	実施例 52	実施例 53	実施例 54	実施例 55	実施例 56	比較例 6	比較例 7	比較例 8
増粘剤試料番号	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
増粘剤試料添加量 (部)	0.3	3	8	15	20	45	0	0.05	60
MF I (g/10min)	15.0	8.2	2.7	0.7	0.4	0.2	26.6	26.0	0.1
成形体の表面光沢 (%)	97.1	92.1	88.2	82.3	78.6	67.7	—	—	36.8
評価結果									

## 【0161】

表9の結果より、増粘剤試料の配合比率が本発明の範囲内である実施例51～56では、良好なMF Iおよび成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。一方、増

粘剤試料の配合比率が本発明の範囲よりも少ない比較例 6、7 では、十分な MF I が得られず、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また、配合比率が本発明の範囲よりも多い比較例 8 では、成形体の表面光沢が悪化することがわかる。

【0162】

(実施例 57 ～ 60)

コアシェル型グラフト共重合体 (C) として、表 10 に示したようにコア層／シェル層比率を変更した以外は、合成例 7 と同様の方法により試料 (I) ～ (IV) を得た。得られたコアシェル型グラフト共重合体試料 10 部および前記増粘剤試料 (1) 3 部をポリ乳酸 100 部に配合して用いた場合の、MF I、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表 10 に示す。

【0163】



実施例		実施例	実施例	実施例	実施例
コア－シェル型ゲラフト共重合体	重合体試料番号	I	II	III	IV
	コア層の含有量 (部)	50	60	70	80
	シェル層の含有量 (部)	50	40	30	20
評価結果	MF I (g/10min)	0.6	0.6	0.6	0.6
	成形体の表面光沢 (%)	82.7	82.8	82.6	82.7
	アイゾット衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	100	115	115	110

表 1 0 の結果より、試料（ I ）～（ I V ）のように、コア－シェル型グラフト共重合体のコア層／シェル層比率が本発明の好ましい範囲内である実施例 5 7 ～ 6 0 では、良好な MF I 、成形体の表面性、およびアイゾット衝撃強度を有する組成物が得られることがわかる。

【 0 1 6 5 】

（実施例 6 1 ～ 6 4 ）

コア－シェル型グラフト共重合体として、表 1 1 に示したようにコア層／シェル層比率を変更した以外は、合成例 8 と同様の方法により試料（ V ）～（ V I I I ）を得た。得られたコア－シェル型グラフト共重合体試料 1 0 部および増粘剤試料（ 1 ） 3 部をポリ乳酸 1 0 0 部に配合して用いた場合の、MF I 、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表 1 1 に示す。

【 0 1 6 6 】

【表 1 1】

実施例		実施例	実施例	実施例	実施例
コア－シェル型グラフト共重合体	重合体試料番号	61	62	63	64
	コア層の含有量 (部)	V	VI	VII	VIII
	シェル層の含有量 (部)	60	70	80	90
		40	30	20	10
評価結果	MF I (g/10min)	0.6	0.6	0.6	0.6
	成形体の表面光沢 (%)	83.8	83.1	83.2	83.8
	アイゾット衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	115	130	125	120

#### 【0167】

表11の結果により、試料(V)～(VIII)のように、コアシェル型グラフト共重合体のコア層／シェル層比率が本発明の好ましい範囲内である実施例61～64では、良好なMF I、成形体の表面性、およびアイゾット衝撃強度を有する組成物が得られることがわかる。

#### 【0168】

(実施例65～69)

ポリ乳酸100部、コアシェル型グラフト共重合体試料(VII)10部および増粘剤試料(1)を表12に示した量で配合した場合の、MF I、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表12に示す。

#### 【0169】

【表 1 2】

実施例	増粘剤		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	増粘剤試料番号	配合量 (部)	65	66	67	68	69
評価結果	MF I (g/10min)		(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
	成形体の表面光沢 (%)		0.3	8	15	20	45
	アイゾット衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )		0.7	0.4	0.3	0.2	0.1
			84.4	83.0	80.1	77.4	71.2
			85	125	120	120	95

## 【0170】

表12の結果より、増粘剤試料の配合量が本発明の範囲内である実施例65～69では、良好なMF I、成形体の表面性、およびアイゾット衝撃強度を有する組成物が得られることがわかる。

## 【0171】

(実施例70～75)

ポリ乳酸100部、増粘剤試料(4)3部およびコアシェル型グラフト共重合体として表13に示した量の試料(III)を用いた場合の、MF I、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表13に示す。

## 【0172】

【表 1 3】

実施例		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
コア—シエル型グ ラフト共重合体	重合体試料番号	70	71	72	73	74	75	
	配合量 (部)	(Ⅲ)	(Ⅲ)	(Ⅲ)	(Ⅲ)	(Ⅲ)	(Ⅲ)	
評価結果	MF I (g/10min)	3	8	13	20	35	45	
	成形体の表面光沢 (%)	0.6	0.7	0.4	0.3	0.2	0.1	
	86.8	83.9	81.7	80.2	77.2	74.5		
	アイゾット衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	20	70	110	120	125	125	

## 【0 1 7 3】

表 1 3 の結果より、コアーシエル型グラフト共重合体の配合量が本発明の好ましい範囲内である実施例 7 0 ～ 7 5 では、良好な MF I、成形体の表面性、およびアイゾット衝撃強度を有する組成物が得られることがわかる。

## 【0 1 7 4】

(実施例 7 6 ～ 8 1)

ポリ乳酸 1 0 0 部、増粘剤試料 (1) 3 部およびコアーシエル型グラフト共重合体として表 1 4 に示した量の試料 (V II) を用いた場合の、MF I、成形体の表面性、およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表 1 4 に示す。

実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
コア-シエル型グラフト共重合体	76	77	78	79	80	81
重合体試料添加量 (部)	(Ⅶ) 3	(Ⅶ) 8	(Ⅶ) 13	(Ⅶ) 20	(Ⅶ) 35	(Ⅶ) 45
評価結果	MF I ( g /10min)	0.7	0.6	0.4	0.3	0.2
	成形体の表面光沢 (%)	87.2	83.9	81.9	80.3	76.7
	アイソット衝撃強度 (kJ／m <sup>2</sup> )	15	85	100	125	150

表 1 4 の結果より、コアーシェル型グラフト共重合体の配合量が本発明の好ましい範囲内である実施例 7 6 ～ 8 1 では、良好な MF I、成形体の表面性、およびアイゾット衝撃強度を有する組成物が得られることがわかる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリ乳酸系樹脂の熔融粘度を飛躍的に増大させ、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形および射出成形において、安定した成形加工を可能にし、かつ表面性が良好で耐衝撃性に優れた成形体を得るための増粘剤を含むポリ乳酸系樹脂組成物を得る。また、低分子量の重合体を製造する場合における乾燥工程での熱融着の問題、脱水時のろ過性の問題、ポリ乳酸系樹脂を成形加工する場合の熔融粘度の低下の問題を解決することを課題とする。

【解決手段】 ポリ乳酸系樹脂（A）100重量部に対して、ガラス転移温度が60℃以上かつ体積平均粒子径が50～500  $\mu\text{m}$ の範囲であってポリ乳酸系樹脂と反応性を有する重合体粒子（B-1）100重量部を体積平均粒子径が0.01～0.5  $\mu\text{m}$ の重合体粒子（B-2）0.5～30重量部で被覆した増粘剤（B）0.1～50重量部を含有することを特徴とするポリ乳酸系樹脂組成物、並びにそれから得られる成形体。

【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 0 9 4 1

20040901

名称変更

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

株式会社カネカ